
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008816434

WPI Acc No: 1991-320447/*199144*

Complex electrical material with improved dielectric property - comprises fluoropolymer matrix contg. dispersed filler e.g. PTFE contg. boron nitride or silica

Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (MATW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3212987	A	19910918	JP 909277	A	19900117	199144 B

Priority Applications (No Type Date): JP 909277 A 19900117

Abstract (Basic): JP 3212987 A

In a complex material for electric use has filler dispersed in fluoropolymer matrix. The filler consists of fine particles with the average particle size of up to 2 micron m, and the amt of the filler is 5 - 60 vol.%.

Pref. the fluoropolymer is e.g. PTFE, tetrafluoro ethylene -hexafluoro propylene copolymer, tetrafluoro ethylene -perfluoro alkylvinyl ether copolymer, tetrafluoro ethylene -ethylene copolymer, polychlorotrifluoro ethylene, or blends thereof. The filler e.g. consists of B nitride or amorphous synthesised silica. The mixing of the fluoropolymer and the filler is carried out in dry blending method in which the polymer and the filler are directly mixed, or in wet blending method in which the filler is added in a dispersion of the polymer, followed by flocculation.

USE/ADVANTAGE- The complex material shows an excellent dielectric property, a small thermal expansion coefficient, and an excellent workability in punching or drilling etc., and is suitable as material for printed circuit board etc., (16pp Dwg.No. O/O)

Derwent Class: A18; A85; L03; P73; V04

International Patent Class (Additional): B32B-015/08; C08J-005/00;

C08L-027/12; H01B-003/00; H05K-001/03

⑫ 公開特許公報(A) 平3-212987

⑤ Int. Cl.⁵

H 05 K 1/03
B 32 B 15/08
C 08 J 5/00
C 08 L 27/12
H 01 B 3/00

識別記号

CEW
LGL

庁内整理番号

F 6835-5E
J 7148-4F
8517-4F
8416-4J
A 9059-5G

⑬ 公開 平成3年(1991)9月18日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全16頁)

⑭ 発明の名称 電気用複合材料、積層板およびプリント配線板

⑰ 特 願 平2-9277

⑱ 出 願 平2(1990)1月17日

⑲ 発 明 者 須 川 美 久 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者 柏 原 圭 子 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者 島 本 勇 治 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
⑲ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

電気用複合材料、積層板および
プリント配線板

2. 特許請求の範囲

1 フルオロポリマーからなるマトリックス中に充填材が分散されてなる電気用複合材料において、前記充填材が平均粒径2 μ m以下の微細なものであって、5vol%以上、60vol%以下の割合で含有されていることを特徴とする電気用複合材料。

2 フルオロポリマーがポリテトラフルオロエチレンである請求項1記載の電気用複合材料。

3 充填材が非晶質シリカおよび窒化ホウ素の少なくとも一方である請求項1または2記載の電気用複合材料。

4 内部に50vol%以下の空隙が存在する請求項1から3までのいずれかに記載の電気用複合材料。

5 充填材入りのフルオロポリマーディスパー

ジョンを乾燥し焼結することにより得られる請求項1から4までのいずれかに記載の電気用複合材料。

6 充填材入りのフルオロポリマーディスパージョンをガラス布に含浸し乾燥することによりシートとして得られる請求項1から4までのいずれかに記載の電気用複合材料。

7 充填材入りのフルオロポリマーディスパージョンを凝集させて得られる塊をシート状に成形することにより得られる請求項1から4までのいずれかに記載の電気用複合材料。

8 請求項6または7記載の電気用複合材料が絶縁および/または接着層に用いられている積層板。

9 請求項6または7記載の電気用複合材料が絶縁および/または接着層に用いられ、1層以上の電気回路層を有するプリント配線板。

10 請求項9記載のプリント配線板が多層板であって、同多層板のコア材同士の間、前記コア材の絶縁および/または接着層よりも低

融点を有するものであるプリント配線板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、プリント配線板などに用いられる電気用複合材料、積層板およびプリント配線板に関する。

(従来の技術)

近年、プリント配線板業界においては、高密度実装のニーズが高まり、多層プリント配線板の需要の伸びが著しい。特に大型コンピュータ、スーパーコンピュータ等に用いられる多層プリント配線板では、高速演算性を向上させるため、低誘電率高多層プリント配線板が要望されている。

この種の基板材料の代表として、ガラス布強化 PTFE 基板、ガラス布強化シアネート基板等が挙げられる。特に前者は、マトリックス樹脂に PTFE を用いているため、誘電特性がたとえば $\epsilon = 2.1$ 、 $\tan \delta = 0.0002$ と極めて優れている。ところが、PTFE の持つ熱膨張率 (α) が極めて大きいため、基板の厚み方向 (Z 方向) の

熱膨張率 (以下「 α_z 」と言う) が大きくなり、高多層板には適さない。つまり、 α_z が大きすぎると、冷熱サイクルにより、銅スルーホールに熱応力が発生し、銅スルーホールにクラックを発生させ、導通不良を引き起こすおそれがある。

そこで、このような問題を解決しようとする提案がなされている。たとえば、PTFE をマトリックスとし、そこに溶融シリカを 55 wt% 以上充填し、さらに微小ガラス繊維を少量含有させて基板を形成するのである。

(発明が解決しようとする課題)

このような基板は、その α_z が $24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ と小さく、スルーホール信頼性には問題がない。ところが、欠点として、溶融シリカ ($\epsilon = 3.9$) を高充填するため、PTFE の持つ低 ϵ 性を充分活かすことができず、シリカが非常に硬いために基板のドリリング (穴明け) 加工時にドリル刃を著しく摩耗させ、穴明け加工が困難である。また、ガラス布等の連続強化繊維を用いていないため、多層成形時の XY 方向の寸法変化が大きく、成

形の前後のパターン (たとえば、基準位置パターン) が大きく変化する等の問題があった。

そこで、この発明は、低誘電率高多層プリント配線板等に適した電気用複合材料、つまり、充填材含有量をあまりふやさないで、 α_z を小さくし、 ϵ を小さくすることができ、穴明け加工が容易である電気用複合材料を提供することを第 1 の課題とする。この発明は、このような電気用複合材料を用いた積層板を提供することを第 2 の課題とする。さらに、この発明は、そのような電気用複合材料を用いたプリント配線板を提供することを第 3 の課題とする。

(課題を解決するための手段)

上記第 1 の課題を解決するために、請求項 1 から 7 までに記載の各発明にかかる電気用複合材料は、フルオロポリマーからなるマトリックス中に充填材が分散されてなる電気用複合材料において、前記充填材が平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微細なものであって、 $5 \text{ vol}\%$ 以上、 $60 \text{ vol}\%$ 以下の割合で含有されていることを特徴とする。

上記第 2 の課題を解決するために、請求項 8 記載の発明にかかる積層板は、請求項 6 または 7 記載の電気用複合材料が絶縁および/または接着層に用いられているものである。

上記第 3 の課題を解決するために、請求項 9 および 10 記載の各発明にかかるプリント配線板は、請求項 6 または 7 記載の電気用複合材料が絶縁および/または接着層に用いられ、1 層以上の電気回路層を有するものである。

以下に、この発明を詳しく説明する。

発明者らは、フルオロポリマーに様々な充填材をブレンドし、誘電率、 α_z 、多層成形時の寸法変化を測定した結果、ある特定の充填材が上記のすべての課題を解決することを見出した。

まず、誘電率および熱膨張率の観点から充填材種のしぼり込みを行い、 $\epsilon = 3.0$ および $\alpha = 1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である窒化ホウ素 (BN)、 $\epsilon = 3.9$ および $\alpha = 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である非晶質合成シリカを選出した。

これらの充填材について形状および粒径の影響

を詳細に検討した結果、粒径と α との間に相関が見られ、平均粒径が 2μ 以下のところで際立った α 低減効果があることが確認された。

次に、ドリル加工性を検討した結果、BNは、穴明け加工は良好であった。また、非晶質シリカも、平均粒径 2μ 以下では穴明け加工性に問題のないことがわかった。

また、充填材を分散させる媒体（液体）の種類の違いにより、微細空隙の有無や多い少ない（または、ほとんどない）が生じることがわかった。すなわち、充填材と分散媒体がぬれ性良好である場合に電気用複合材料に空隙が少なく、ぬれ性が良くない場合に空隙が多くなる。この空隙により、電気用複合材料の ϵ をさらに下げることが可能になった。粒径が 2μ 以下の充填材を用いた場合、この空隙は非常に微細であるため、水、水蒸気等がほとんど浸入しないことがわかった。これは、電気特性において吸湿、吸水処理しても、値がほとんど変化しないことになる。さらに、一般に複合材（プリント配線板など）中に空隙が残存す

る場合には、ハンダ付け等の加熱工程においてフクレが発生する原因となるが、充填材として平均粒径 2μ 以下の微細なものをフルオロポリマーにブレンドした際に発生した空隙はきわめて微細であるため、さらに、加熱時の空隙内の気体の膨張をフルオロポリマーマトリックスが吸収するため、加熱工程においてもフクレを発生しなかった。

なお、この発明の電気用複合材料の空隙の比率は、 $50\text{vol}\%$ 以下が好ましい。空隙が $50\text{vol}\%$ よりも多いと、電気用複合材料の機械的強度の低下が問題となってくる。

最後に、多層成形時の寸法変化について検討した結果、非晶質シリカのみのブレンド品では満足いく寸法安定性が得られなかった。ところが、BN、あるいは、非晶質合成シリカとBNとを混在させたブレンド品では、良好な寸法安定性を有することがわかった。さらに、非晶質合成シリカであっても、フルオロポリマーディスパージョンに非晶質合成シリカを均一分散させたものをガラス布に含浸させることにより得られたシート状の

電気用複合材料（プリプレグ）を用いた場合には、良好な寸法安定性を示すことが確認された。

この発明で用いる充填材は、平均粒径 2μ 以下の微細なものであることが必要である。 2μ よりも大きいと、良好な α 低減効果が確認されない。また、充填材含有量は複合材中、 $5\text{vol}\%$ 以上、 $60\text{vol}\%$ 以下でなければならず、 $10\text{vol}\%$ 以上が好ましく、 $55\text{vol}\%$ 以下が好ましい。充填材含有量が $5\text{vol}\%$ 未満だと α の低減効果が期待できず、また、 $60\text{vol}\%$ を超えるとフルオロポリマーディスパージョンへの均一分散が困難であり、均質な製品が得られない。

この発明で用いるフルオロポリマーとしては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体）、CTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）等、または、これらのポリ-

マーを2種以上混合して得られるブレンドポリマーが挙げられる。

フルオロポリマーと充填材のブレンド方法としては、ドライブレンド法とウェットブレンド法がある。ドライブレンド法とは、フルオロポリマー粉体と充填材とを直接混合する方法である。ウェットブレンド法とは、フルオロポリマーのディスパージョンに充填材を混合、分散（好ましくは均一分散）させ、それに凝集剤を加えて凝集させ、混合物を得る方法である。ドライブレンドの場合、充填材の均一分散が困難であり、きわだった α 低減効果が得られない。ウェットブレンドでは、均一分散が可能である。

フルオロポリマーディスパージョンとしては、PTFEおよびFEPの少なくとも一方のディスパージョンが好ましい。また、ディスパージョン中に分散したフルオロポリマーの粒径は、一般に $0.05\sim 1\mu$ であるが、この範囲に限定されるものではない。フルオロポリマーディスパージョンとしては、乳化重合により直接得られたものを

いてもよいし、界面活性剤を添加してフルオロポリマー微粒子を安定に均一分散させたものであってもよい。

この発明で用いる充填材の種類としては、特に制限を加えるものではないが、たとえば、非晶質シリカ（天然品および合成品のいずれであってもよい）、超微粉熔融シリカ、窒化ホウ素（BN）が好ましく、 α 低減効果大きい。シリカの形状は、球状であっても、破砕状であってもよく、特に制限はない。また、BNは、一般に、六方晶と立方晶が知られているが、鱗片状をした六方晶の方がやわらかいため、ドリル加工性が良好であり、また、多層成形時の寸法安定性も優れている。非晶質シリカと窒化ホウ素を併用する場合、任意の割合で使用でき、割合は特に限定されない。

非晶質シリカとしては、日本アエロジル社のアエロジル、徳山曹達のレオロシール等の市販品がある。また、合成シリカは、未処理のものと、疎水化処理をしたものとが市販されているが、疎水化処理したものの方が好ましい。これは、シリカ

等の親水性の充填材を用いる場合、疎水化処理を行った充填材を用いた電気用複合材料の方の吸水率が、小さくなり、電気特性を考えた場合有利になるからである。また、BNは、未処理で用いてもよいし、チタネート系等の表面処理して用いてもよい。

この発明の電気用複合材料は、たとえば、フルオロポリマーディスパージョンと充填材を混合して分散させ（好ましくは均一分散させ）、これに凝集剤を加えて凝集させ、濾別などにより凝集物を回収し、必要に応じて洗浄し、乾燥後、所望の形状に成形し、焼成することにより得られる。

この発明の電気用複合材料を積層板やプリント配線板の絶縁および／または接着層に用いる場合には、同電気用複合材料がシートであると便利である。このような電気用複合材料のシートの製造方法としては、たとえば、次の2つの方法が可能である。

① フルオロポリマーディスパージョンに充填材をブレンドして得られた充填材入りディスパー

ジョン（懸濁液）をガラス布に含浸し、乾燥してシート状の電気用複合材料（プリプレグ）を作製する。必要に応じてフルオロポリマーの焼結を行ってもよい。このようにして得られた電気用複合材料は、たとえば、第1図にみるように、ガラス布13の内部および／または外部に、充填材12の分散しているフルオロポリマーのマトリックス11が付着している電気用複合材料10である。

② PTFEディスパージョン等のフルオロポリマーディスパージョンに充填材をブレンドして得られた充填材入りディスパージョン（懸濁液）にアセトン等の凝集剤を加えて凝集させ、スラリー状の凝集物を濾別し、乾燥させる。これにジブロピレングリコール等の潤滑剤を加え、カレンダーロールなどにより任意の厚さにシート化し、これを乾燥し、電気用複合材料（プリプレグ）とする。必要に応じてフルオロポリマーの焼成を行ってもよい。このようにして、得られた電気用複合材料は、たとえば、第2図にみるように、充填材12の分散しているフルオロポリマーのマトリッ

クス11からなる電気用複合材料20である。

上記①および②の各方法により得られたシート状の電気用複合材料の一方のみを用いて、または、両方を併用して、積層板およびプリント配線板を形成すると、 α_z を小さくし、 ϵ を小さくし、穴明け加工を容易にすることができる。さらには、場合によっては、XY方向の寸法安定性も改善することができる。積層板およびプリント配線板は、たとえば、次のようにして製造される。得られたプリプレグの1枚の片面または両面に銅箔などの導電箔を置いたり、あるいは、複数枚のプリプレグを積層し、必要に応じてその片面または両側面に銅箔などの導電箔を置いたりして、たとえば350～380℃の温度で成形することにより積層板が得られる。この積層板の片面または両面に電気回路パターンを形成することによりプリント配線板が得られる。得られたプリント配線板を多層板のコア材として用い、その片面または両面に接着シートを介して銅箔などの導電箔を積層したり、あるいは、コア材同士を接着シートを介し

て積層したりして、二次成形し、多層板のプリント配線板が得られる。この接着シートとしては、上記①および②の方法により得られたシート状の電気用複合材料のいずれか一方または両方を用いることができる。前記二次成形時の温度は、コア材の絶縁および／または接着層を形成している電気用複合材料の融点よりも低い温度にすることが好ましい。これは、コア材に形成された回路パターンが溶融流動に伴って動いてしまうのを防ぐためである。また、前記二次成形に用いる接着シートは、コア材の絶縁および／または接着層を形成している電気用複合材料で形成されていてもよいが、二次成形時の温度を低くするために、フルオロポリマーとして、コア材の絶縁および／または接着層に用いられた電気用複合材料のフルオロポリマー（以下「コア用フルオロポリマー」と言う）よりも融点の低いフルオロポリマー（以下「低融点フルオロポリマー」と言う）を一部または全部用いた電気用複合材料からなっているのがよい。たとえば、コア用フルオロポリマーがPTFE

である場合、二次成形時に370℃の高温をかけて成形すると、コア材に形成されたパターンがPTFEの溶融流動にともなって動いてしまうおそれがあり、二次成形の成形温度はPTFEの融点（327℃）以下にすることが好ましい。たとえば、低融点フルオロポリマーとしてFEPを用い、接着シートのマトリックス樹脂をPTFE/FEPブレンドポリマーにする。FEPの融点は270℃である。このような接着シートを用いることによって、二次成形の温度を下げるができる。この場合、PTFEとFEPの配合比率は、特に制限はないが、FEPが70wt%以下であることが好ましく、20～40wt%であることがより好ましい。FEPが70wt%よりも多いと、接着シートの融点が270℃に近づき、成形はうまくいくが、製品（多層板）の耐熱性（ハンダ耐熱性）に問題がでできたり、また、基板のソリ、ネジレ、フクレ等の原因になるおそれがある。

〔実施例〕

以下に、この発明の具体的な実施例および比較

例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

まず、請求項1から5までに記載の各発明にかかる電気用複合材料の実施例と比較例について述べる。

—実施例1—

ダイキン工業株式会社製PTFEディスパージョン「D-2」（固形分濃度60wt%）271.3gを容器に計りとり、これに200mlのイオン交換水を入れ、希釈した。

三井東圧化学株式会社製BN「MBN-250」（平均粒径0.01 μ m）169.5gを容量5lのミキサーに入れ、1050mlのイオン交換水を同様にミキサーに入れ、3分間攪拌した。さらに、先程調製した希釈ディスパージョンをミキサーに入れ、5分間攪拌した。

得られた充填材入りディスパージョン（水性懸濁液）に、アセトン500mlを加え、2分間攪拌したところ、スラリー状の凝集物が得られた。このスラリーを大型ヌッチェ（濾紙5番）で吸引濾

過し、大量のアセトンを用いて3度洗浄、濾過し、残存するディスパージョン中の界面活性剤をできるだけ除去した。濾別された塊をほぐして、5時間風乾し、アセトンを除去した。これをミキサーに入れ、ドライアイスで冷却しながら粉碎し、粉末を得た。これを真空乾燥器（10⁻⁴Torr）に入れ、室温で24時間乾燥した。これを $\phi 6.0$ mmの成形品が得られるタブレット成形用金型に56g入れ、圧力350kg/cm²で室温で成形し、 $\phi 6.0$ mm \times 10mmの成形品を得た。

これを乾燥器に入れ、3時間かけて室温から360℃まで昇温し、360℃で2時間保持し、7時間かけて360℃から室温まで冷却するという温度プロフィールをかけて焼成し、この発明の電気用複合材料（ $\phi 6.0$ mm \times 10.5mm）を得た。

—実施例2、3および7—

フルオロポリマーディスパージョンおよび充填材を第1表に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、この発明の電気用複合材料を得た。

—実施例4—

ダイキン工業株式会社製PTFEディスパージョン「D-2」271.3gをポリジョッキに計とり、これに200mlのイオン交換水を入れ希釈した。

徳山曹達株式会社製合成シリカ「レオロシールMT10」(疎水化処理品)165.8gを容量5ℓのミキサーに入れ、1050mlのトルエンを同様にミキサーに入れ、3分間攪拌した。さらに、先程調製した希釈ディスパージョンをミキサーに加え、10分間攪拌して充填材入りディスパージョンを調製した。このディスパージョンにアセトンを追加すること以降は実施例1と同様にして、この発明の電気用複合材料を得た。

—実施例5—

実施例4において、第1表に示す配合量に変えたこと以外は、実施例4と同様にして、この発明の電気用複合材料を得た。

—実施例6—

実施例1において、BNの代わりに徳山曹達株

式会社製の合成シリカ「レオロシールMT10」165.8gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、この発明の電気用複合材料を得た。

—比較例1～7—

実施例1において、フルオロポリマーディスパージョンおよび充填材を第1表に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、比較用の電気用複合材料を得た。

第1表には、実施例および比較例で用いたディスパージョンの種類、製造メーカー、品番、固形分濃度(wt%)および使用量(g)、充填材の種類、製造メーカー、品番、平均粒径(μm)および使用量(g)、PTFEと充填材の容積比、得られた電気用複合材料の空隙率(%), α (ppm/℃)、 ϵ 、ならびに、 $\tan \delta$ を示した。

 α 測定

α 測定は、電気用複合材料の面に沿う方向(第3図中、矢印1方向)の熱膨張率 α_1 および厚み方向(第3図中、矢印2方向)の熱膨張率 α_2 の両方について調べた。サンプルは、矢印1の方向

の測定には $\phi 5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、矢印2の方向の測定には $\phi 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の各大きさに切り出した。これらのサンプルを理学電機製TMAを用いて、昇温速度5℃/分、温度範囲40～200℃で α 測定を行った。

誘電率および誘電正接の測定

α 測定用成形品を作った同一のタブレット作製用金型に前記実施例および比較例で用いた各混合粉体を6g入れ、圧力350kg/cm²で室温で成形し、 $\phi 60 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の成形品を得た。これを上記と同一条件で焼成し、誘電特性測定用サンプルを得た。

このサンプルの両面に電極を銀ペーストで作製し、誘電率および誘電正接の測定を行った。電極パターンは、第4図に示すとおりであり、図中、3は電気用複合材料、4は電極である。 $d_1 = 40 \text{ mm}$ 、 $d_2 = 32 \text{ mm}$ 、 $d_3 = 30 \text{ mm}$ であった。

誘電率および誘電正接の測定は、横河ヒューレットパッカード社製YHP4275AマルチフリースクエンシーLCRメーターで行った。測定周

波数は1MHzであった。

空隙率の測定

空隙率の測定に用いたサンプルは、 α 測定用に切り出した残りのサンプルであった。比重測定により空隙率を求めた。空隙率は次式で定義される。

$$A = \frac{\rho}{\rho_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \times 100$$

ρ : 電気用複合材料の比重

ρ_0 : 空隙が存在しない場合の理論比重

(これは配合から計算される。)

比重測定は、比重ビンを用いて行った。

第 1 表 (その1/2)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
電気絶縁用複合材の原料	樹脂の種類	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	製造メーカー	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業
	品番	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	固形分濃度 (wt%)	60	60	60	60	60	60	60
	使用量 (g)	271.3	271.3	379.6	271.3	379.6	271.3	271.3
	種類	BN	BN	BN	合成シリカ	合成シリカ	合成シリカ	合成シリカ
	製造メーカー	三井東圧化学	信越化学	信越化学	徳山曹達	徳山曹達	徳山曹達	新日鉄化学
	品番	MBN-250	h-BN-s	h-BN-s	MT-10	MT-10	MT-10	M-0.1
	平均粒径 (μm)	0.01	0.5	0.5	0.01	0.01	0.01	0.1
	使用量 (g)	169.5	169.5	101.7	165.8	99.5	165.8	165.8
PTFE/充填材 (容量比)		50/50	50/50	70/30	50/50	70/30	50/50	50/50
複合材の特性	空隙率 (%)	2.4	1.3	0.8	8.4	3.9	48.7	1.4
	α_1 (ppm/°C) (40→200°C)	12.7	18.8	37.7	19.9	45.1	16.1	22.7
	α_2 (ppm/°C) (40→200°C)	22.6	29.9	59.1	20.5	49.3	16.6	23
	ϵ (1MHz)	2.63	2.52	2.38	2.72	2.56	1.93	2.73
	$\tan \delta$ (1MHz)	0.0005	0.0005	0.0004	0.0005	0.0004	0.0003	0.0005

第 1 表 (その2/2)

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
電気絶縁用複合材の原料	樹脂の種類	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	製造メーカー	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業	ダイキン工業
	品番	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	固形分濃度 (wt%)	60	60	60	60	60	60	60
	使用量 (g)	271.3	379.6	271.3	379.6	515.3	162.8	500
	種類	BN	BN	溶融シリカ	溶融シリカ	合成シリカ	合成シリカ	—————
	製造メーカー	信越化学	信越化学	電気化学	電気化学	徳山曹達	徳山曹達	—————
	品番	h-BN-10	h-BN-10	FS-15	FS-15	MT-10	MT-10	—————
	平均粒径 (μm)	10	10	3.3	3.3	0.01	0.01	—————
	使用量 (g)	169.5	101.7	165.8	99.5	16.6	232.1	0
PTFE/充填材 (容量比)		50/50	70/30	50/50	70/30	95/5	30/70	100/0
複合材の特性	空隙率 (%)	1.2	0.9	0.7	0.6	0.5	均一分散できず、 焼成後、サン プ破壊	0.6
	α_1 (ppm/°C) (40→200°C)	33.5	69.5	48.3	86.4	101		126
	α_2 (ppm/°C) (40→200°C)	59.9	98.3	52.9	92.5	152		191
	ϵ (1MHz)	2.53	2.39	2.77	2.59	2.11		2.1
	$\tan \delta$ (1MHz)	0.0005	0.0004	0.0005	0.0004	0.0002		0.0002

第1表にみるように、平均粒径の大きい充填材を用いた比較例1～4では、 α_1 および α_2 が大きい、実施例1～7では、小さかった。特に、比較例1～4と、実施例3および5を対比すると、実施例の方は低充填材含有量で α 低減効果が見られる。

次に、請求項6および7記載の各発明にかかる電気用複合材料、請求項8記載の発明にかかる導電箔張り積層板、ならびに、請求項9および10記載の各発明にかかるプリント配線板の実施例および比較例について述べる。

—実施例8—

実施例4のアセトン添加前の充填材入りディスバージョン（水性懸濁液）を1ℓ用意した。

日東紡製ガラス布「116E」（サイズ：タテ400mm×ヨコ350mm）を用意した水性懸濁液に浸漬し、クリアランス0.1mmに調整されたスクイズロールを通過させ、含浸されたガラス布を150℃で20分間乾燥器で乾燥し、このものを別の乾燥器にて370℃で20分間処理し、PTF

Eを焼結させ、この発明の電気用複合材料である積層成形用シートを得た。なお、ガラス布のタテ、ヨコとは、第5図にみるように、ガラス布13の長手方向に沿う方向（矢印5）がタテであり、これに直交する方向（矢印6）がヨコである。

させ、厚みを1mmまで落とし、続いて第2カレンダーロール（60℃に予熱されている）を通過させ、厚みを0.1mmまで落とし、幅350mm×厚み0.1mmの連続シートを得た。このものを300mm×300mmにカットし、アルミトレーの上に載せ、排気ダクト付きの乾燥機で250℃で5時間乾燥し、潤滑剤を飛ばし、この発明の電気用複合材料である積層成形用シートを得た。このシートのタテ、ヨコは、第6図にみるように、巻き取り方向（矢印7）がタテであり、これに直交する方向（矢印8）がヨコである。9は連続シート、10は300mm×300mmにカットしたシートである。

—実施例10および11—

実施例4において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例4と同様にして、アセトン添加前の充填材入りディスバージョン（水性懸濁液）を1ℓ用意した。

この水性懸濁液を用いて実施例8と同様にして、この発明の電気用複合材料である積層成形用シ

ートを得た。

—実施例9—

実施例4の真空乾燥で24時間乾燥後のサンプルと同一のもの2000gに潤滑剤としてジプロピレングリコール320gを添加した。このものを一晚熟成させた後、 $\phi 150$ mmのタブレット作製金型に入れ、圧力10kg/cm²で予備成形を行った。この予備成形品を取り出し、 $\phi 150$ mmの押し出し成形機に入れ、ダイの周辺をパッドヒーターであらかじめ50～60℃に熱しておいた $\phi 30$ mmのダイから、圧力100kg/cm²かけて押し出し、ローブ状の成形品を得た。ローブ状成形品はリールに巻き取られた。

次に、リールに巻き取られたローブ状成形品を連続的に温水槽（50℃）に通し、続いて、カレンダーロール（60℃に予熱されている）を通過

—実施例12—

実施例1において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例1と同様にして、アセトン添加前の充填材入りディスバージョン（水性懸濁液）を1ℓ用意した。

この水性懸濁液を用いて実施例8と同様にして、この発明の電気用複合材料である積層成形用シートを得た。

—実施例13—

実施例4において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例4と同様にして、真空乾燥で24時間乾燥後のサンプルと同一のもの2000gに潤滑剤としてジプロピレングリコール320gを添加した。後は、実施例9同様にして、この発明の電気用複合材料である積層成形用シートを得た。

—実施例14—

実施例1において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例1と同

様にして、真空乾燥で24時間乾燥後のサンプルと同一のもの2000gに潤滑剤としてジプロピレングリコール320gを添加した。後は、実施例9と同様にして、この発明の電気用複合材料である積層成形用シートを得た。

—実施例15—

実施例4において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例4と同様にして、真空乾燥で24時間乾燥後のサンプルと同一のもの2000gに潤滑剤としてジプロピレングリコール320gを添加した。後は、実施例9と同様にして、この発明の積層成形用シートを得た。

—比較例8—

実施例1において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例1と同様にして、真空乾燥で24時間乾燥後のサンプルと同一のもの2000gに潤滑剤としてジプロピレングリコール320gを添加した。後は、実施例9と同様にして、比較用の積層成形用シートを

得た。

—比較例9—

実施例8において、PTFEと充填材の配合を第2表に示すようにしたこと以外は実施例8と同様にして、比較用の積層成形用シートを得た。

—実施例16～21および比較例10, 11—

実施例10～15および比較例8, 9で得られた各積層成形用シートを用いて、第7図にみるように、積層成形用シート23を8枚積層したものの両面に銅箔24を重ね、その両外側からステンレスプレート22を重ね、さらにクッション布21を5枚重ねてビルドアップ(BU)を行った。

ステンレスプレート22は300mm×300mm×3mm、銅箔24は古河サーキットフォイル社製「TS TO」1/2オンス(330mm×330mm)、クッション布21はガラス布(300mm×300mm×0.1mm)を用い、銅箔24と積層成形用シート(300mm×300mm×0.1mm)23は方向を揃えて積層した。

このBU済み品を400℃まで昇温可能な15

0tonプレスの熱盤間に納め、圧力20kg/cm²で、室温から370℃まで40分間かけて昇温し、370℃で1時間保持し、370℃から室温まで1時間かけて冷却するという温度プロフィールにより成形を行い、銅張積層板を得た。

この銅張積層板のサンプルを用いて、JISC6481-1986に基づく、銅箔ピール強度、沿層絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および吸水率を測定した。さらに、難燃性をUL94に示す方法で調べた。また、オープン耐熱性を次のようにして調べた。これらの結果を一般特性として第2表の対応する実施例10～15および比較例8, 9欄に示した。

オープン耐熱性試験

50mm×50mmにカットしたサンプル2枚を300℃の加熱されたオープンに30分間入れてから取り出し、外観異常(フクレ等)がないかどうかを確認した。もし、異常があれば、オープンの温度を5℃下げて同様の試験を行い、異常の発生しない温度をオープン耐熱性とした。

—実施例22～27および比較例12, 13—

実施例16～21および比較例10, 11において、積層成形用シートの枚数を8枚から60枚にしたこと以外は、実施例16～21および10, 11と同一の方法で成形し、6mm厚の銅張積層板を作製した。

実施例22～27および比較例12, 13の銅張積層板について、熱膨張率およびドリル摩耗性を調べ、結果を多層板特性として第2表の対応する実施例10～15および比較例8, 9欄に示した。

ドリル摩耗性評価

ドリルマシン：碌々産業製高速ドリルマシン

「RPD-4」

ドリリング条件：6000rpm

送り3mm/分

ドリル刃：0.9mmφの三菱金属製アンダーカットタイプ

ドリルマシンのベッドの上に捨て板(1.6mm厚フェノール板：400mm×400mm)を置き、そ

の上に300mm×300mmの6mm厚の銅張積層板を置き、テープでベッドに固定し、ドリリングを行った。500ヒット穴明けを行い、ドリル刃の摩耗をSEMで観察した。刃幅は新品で50μmであるが、500ヒット後に何μm(xμm)になったかを測定し、(50-x)μmをドリル摩耗性の値とした。

熱膨張率測定

6mm厚の銅張積層板のドリル摩耗性評価後の残りのきれいな部分を用いて、第8図にみるようにx方向のサンプル31、y方向のサンプル32およびz方向のサンプル33を切り出し、熱膨張率測定を行った。

これらのサンプルのサイズは、次のとおりであった。

	サ イ ズ		
	x 方向 (mm)	y 方向 (mm)	z 方向 (mm)
x 方向のサンプル	20 ×	3 ×	3
y 方向のサンプル	3 ×	20 ×	3
z 方向のサンプル	6 ×	6 ×	6

実施例10～15および比較例8、9の積層成形用シートを用い、第9図に示すような構成でコア材を5枚成形した。この図中、41はクッション布、42はステンレスプレート、43は銅箔(50μm厚の両面粗化箔：古河サーキットフォイル社製TSTO)、44は積層成形用シートである。シートと銅箔は方向を揃えて積層した。成形条件は、実施例16～21における成形条件と同一であった。

(2) 寸法変化測定用内層パターンの印刷

(1)で得られたコア材に、ドライフィルムレジスト(デュボン(DuPont)製リストン)を両面に熱圧着し、第10図に示すパターンを焼き付け、現像を行った。このとき方向を揃えるようにした。第10図中、51はカシメ穴用基準位置、X1およびX2は基準マーク、X3～X9はマーク、54はヨコ方向、55はタテ方向、j=k=250mm、m=n=300mmであった。

(3) 基準位置の測定

(2)の現像の終わったサンプルを三次元座標測定

測定装置および条件は前述と同一であった。

多層成形時の寸法変化の測定

まず、二次成形用接着シートの作製例を示す。

—実施例28—

ダイキン工業株式会社製PTFEディスパージョン「D-2」189.9gをポリジョッキに計り取り、これに200mlのイオン交換水を入れ希釈した。

徳山曹達製レオロシールMT10を165.8gとダイキン工業株式会社製FEP粉末NC-1500を48.8gを容量5ℓのミキサーに入れ、1300mlのトルエンを加え、3分間攪拌した。さらに、先程調製した希釈ディスパージョンをミキサーに加え、10分間攪拌した。アセトン添加以後は、実施例1と同様にした。得られた混合物を実施例9の方法でシート化し、接着シートを得た。このように接着シートにFEPを入れたのは上述した理由による。

—実施例29～34および比較例14、15—

(1) コア材の成形

器を用いて、X1～X9の位置の測定を行った。原点をX1とし、基準軸をX1とX2を結んだ線分方向とした。

(4) エッチング後の寸法変化の測定

(3)の基準位置測定後、サンプルを銅箔エッチングマシンに通し、続いてレジスト剥離機に通し、水洗し、得られた内層パターン入りコア材を80℃で1時間乾燥した。乾燥後のコア材を三次元座標測定器を用いて位置の測定を行った。エッチング後の寸法変化の計算方法はつぎのとおりであった。

$$\begin{array}{l} \text{タテ方向} \left\{ \begin{array}{l} \text{線分 } X5-X3 \rightarrow A1 \\ \text{線分 } X6-X2 \rightarrow A2 \\ \text{線分 } X7-X9 \rightarrow A3 \end{array} \right. \\ \text{ヨコ方向} \left\{ \begin{array}{l} \text{線分 } X3-X9 \rightarrow B1 \\ \text{線分 } X4-X8 \rightarrow B2 \\ \text{線分 } X5-X7 \rightarrow B3 \end{array} \right. \end{array}$$

$$\text{寸法変化率} = \frac{\text{エッチング後の } A1}{\text{エッチング前の } A1} \times 100 (\%)$$

同様にA2およびA3についても行い、寸法変

化率 A 1 ~ A 3 の平均値をタテ方向の寸法変化率とした。タテ方向と同様にしてヨコ方向の寸法変化率を求めた。

(5) 二次成形

パターン形成されたコア材のカシメ穴用基準位置 4 箇所に 3 mm のドリル刃を用いて、 3 mm の穴を開けた。次に、実施例 2 8 において作製した接着シートの 4 すみに 5 mm の穴をあけた (4 枚分)。

第 1 1 図にみるように、5 枚のコア材 6 5 の間に 4 枚の接着シート 6 4 を挟み、 $\phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のカシメ用ピン (図示省略) でカシメた。これを第 1 1 図にみるような構成でビルドアップし、二次成形を行って 1 2 層のプリント配線板を得た。成形条件は、圧力 20 kg/cm^2 で、室温から 300°C まで 30 分間で昇温し、 300°C で 1 時間保持し、 300°C から室温まで 50 分間で冷却するという温度プロフィールであった。第 1 1 図中、6 1 はクッション布、6 2 はステンレスプレート、6 3 は銅箔、 $L_1 \sim L_{12}$ は、電気回路層である。

(6) 二次成形後の寸法変化の測定

4 層目のパターン (第 1 1 図中に L_4 で示す) が見えるまで NC ルーターで座ぐり、4 層目の電気回路層 L_4 の寸法変化を見た。寸法変化率測定法は、エッチング後の測定法と同一であった。

結果を第 2 表の対応する実施例 10 ~ 15 および比較例 8, 9 の欄に示した。

第 2 表 (その 1/2)

特 性 項 目				実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	
シ ー ト 化 方 法			援用する実施例の番号	4 および 8	4 および 8	1 および 8	4 および 9	
積層成形用シートの構成	PTFE (vol%)			63	49	35	50	
	シリカ (徳山曹達製レオロシルMT-10) (vol%)			7	21	35	40	
	BN (三井東圧化学製MBN-250) (vol%)			0	0	0	10	
	ガラス布 (日東紡116E) (vol%)			30	30	30	0	
	溶融シリカ (デンカFS-15) (vol%)			0	0	0	0	
一般特性	銅箔ピール強度 {kg/cm}	前処理条件: A	適正值: 1.5 以上	2.2	2.1	2.1	2.1	
	沿層絶縁抵抗 (Ω)	前処理条件: A	適正值: 1E+12 以上	2.40E+14	3.30E+14	2.70E+14	5.90E+14	
		前処理条件: D-2/100	適正值: 1E+12 以上	4.30E+13	2.80E+13	5.70E+13	6.20E+13	
	誘電率 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 3.0 以下	2.53	2.72	2.23	2.76	
		前処理条件: D-48/50	適正值: 3.0 以下	2.63	2.79	2.31	2.88	
	誘電正接 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 0.001 以下	0.0006	0.0007	0.0002	0.0007	
		前処理条件: D-48/50	適正值: 0.001 以下	0.0009	0.0009	0.0007	0.0009	
	難燃性	UL-94	適正值: V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	吸水率 (%)	前処理条件: D-24/23	適正值: 1.0 以下	0.032	0.031	0.038	0.029	
	オープン耐熱性		適正值: 280℃以上	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	
多層板特性	熱膨張率 (ppm/℃) (40~200℃)	X方向	適正值: 18 以下	10.5	11.2	9.8	11.8	
		Y方向	適正值: 18 以下	13.4	13.8	12.7	12.9	
		Z方向	適正值: 70 以下	43.2	37.7	29.8	32.3	
	ドリル摩耗性 (μm)		適正值: 10 以下	3	4	5	3	
	寸法変化率 (%)	エッチング後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.04	0.03	0.03	0.04
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.05	0.05	0.04	0.04
		二次成形後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.05	0.05	0.04	0.07
Y (ヨコ)			適正值: 絶対値0.07 以下	-0.06	-0.05	-0.05	0.06	

(注): $1 \text{ E} + 12 = 1 \times 10^{12}$

第 2 表 (その2/2)

特 性 項 目			実施例 14	実施例 15	比較例 8	比較例 9		
シ ー ト 化 方 法		援用する実施例の番号	1および9	4および9	1および9	8		
積層成形用シートの構成	PTFE (vol%)		60	50	50	60		
	シリカ (徳山曹達製レオロシールMT-10) (vol%)		0	50	0	0		
	BN (三井東圧化学製MBN-250) (vol%)		40	0	0	0		
	ガラス布 (日東紡116E) (vol%)		0	0	0	40		
	溶融シリカ (デンカFS-15) (vol%)		0	0	50	0		
一般特性	銅箔ピール強度 (kg/cm)	前処理条件: A	適正值: 1.5 以上	2.2	2.1	2.1	2.1	
	沿層絶縁抵抗 (Ω)	前処理条件: A	適正值: 1E+12 以上	4.80E+14	3.70E+14	8.80E+14	1.90E+14	
		前処理条件: D-2/100	適正值: 1E+12 以上	1.30E+13	4.30E+13	5.60E+13	1.10E+13	
	誘電率 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 3.0 以下	2.64	2.81	2.91	2.81	
		前処理条件: D-48/50	適正值: 3.0 以下	2.73	2.89	2.98	2.92	
	誘電正接 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 0.001 以下	0.0005	0.0006	0.0007	0.0005	
		前処理条件: D-48/50	適正值: 0.001 以下	0.0008	0.0009	0.0009	0.0007	
	難燃性	UL-94	適正值: V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	吸水率 (%)	前処理条件: D-24/23	適正值: 1.0 以下	0.034	0.031	0.033	0.023	
	オープン耐熱性		適正值: 280℃ 以上	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	
多層板特性	熱膨張率 (ppm/℃) (40~200℃)	X方向	適正值: 18 以下	11	12.2	14.6	8.8	
		Y方向	適正值: 18 以下	13.5	12.9	15.2	16.5	
		Z方向	適正值: 70 以下	36.5	25.4	35.4	275.4	
	ドリル摩耗性 (μm)		適正值: 10 以下	3	3	38	5	
	寸法変化率 (%)	エッチング後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.03	0.06	0.07	0.06
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.02	0.05	0.04	0.04
		二次成形後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.06	0.12	0.11	0.04
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07 以下	0.05	0.11	0.11	-0.11

(注): $1E+12 = 1 \times 10^{12}$

第2表にみるように、実施例10~14は、すべて、適正値を満足している。実施例15では二次成形後の寸法変化率が少し外れている以外は適正値を満足している。これに対し、比較例8ではドリル摩耗性が、比較例9ではZ方向の熱膨張率 α_z がそれぞれ適正値から非常に大きく外れている。

〔発明の効果〕

請求項1から7までに記載の各発明は、以上に述べたようなものである。低誘電率高多層プリント配線板等に適した、 α_z を小さくし、 ϵ を小さくすることができ、穴明け加工が容易である電気用複合材料を実現できる。

請求項8記載の発明にかかる積層板は、以上に述べたようなものである。これを用いてプリント配線板を製造することにより、 α_z および ϵ が小さく、穴明け加工が容易であるプリント配線板を実現できる。

請求項9および10記載の各発明にかかるプリント配線板は、以上に述べたようなものである。

で、 α_z および ϵ が小さく、穴明け加工が容易である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、請求項6記載の発明にかかる電気絶縁用複合材の1実施例を模式的に表す断面図、第2図は、請求項7記載の発明にかかる電気絶縁用複合材の1実施例を模式的に表す断面図、第3図は、 α 測定用の電気用複合材料のサンプルの外観を表す斜視図、第4図は、誘電特性測定用の電気用複合材料のサンプルの外観を表す説明図、第5図は、ガラス布のタテ、ヨコ方向を明示するための説明図、第6図は、連続シートのタテ、ヨコ方向を明示するための説明図、第7図は、積層板のBU構成を表す断面図、第8図は、熱膨張率測定用のサンプルの切り出しを表す斜視図、第9図は、コア材の成形を行うためのBU構成を表す断面図、第10図は、レジストの焼き付けパターンを表す平面図、第11図は、多層のプリント配線板を成形するためのBU構成を表す断面図である。

10、20…シート状の電気用複合材料 11

…フルオロポリマーマトリックス 12…充填材

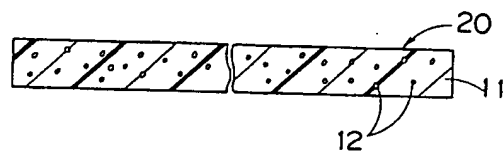
13…ガラス布

代理人 弁理士 松 本 武 彦

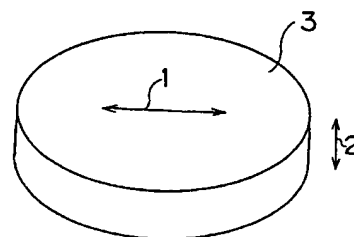
第 1 図



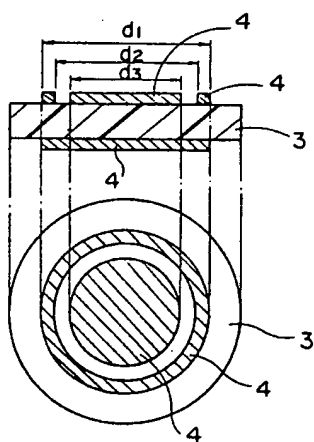
第 2 図



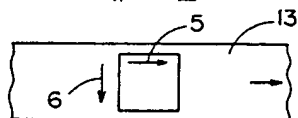
第 3 図



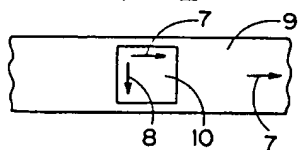
第 4 図



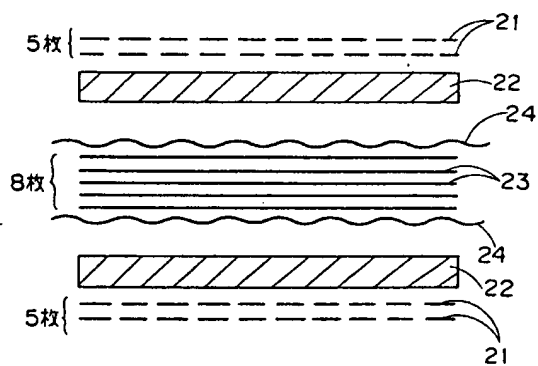
第 5 図



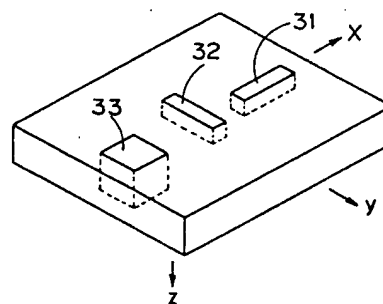
第 6 図



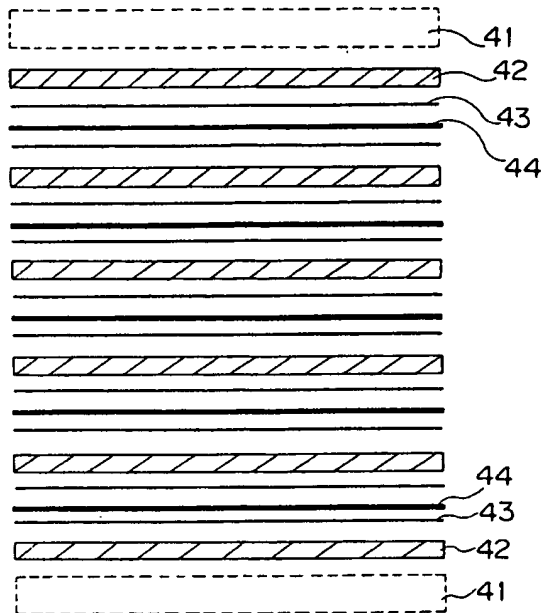
第 7 図



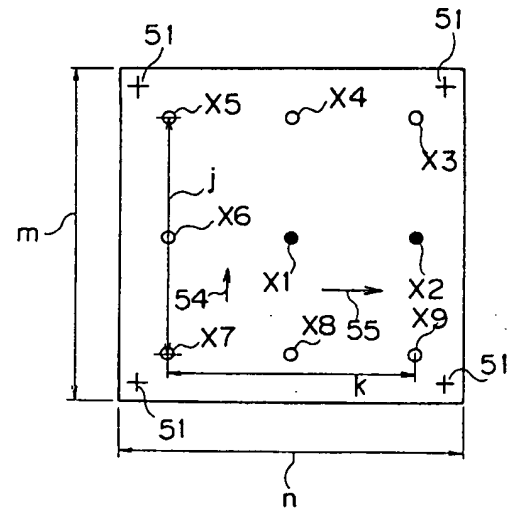
第 8 図



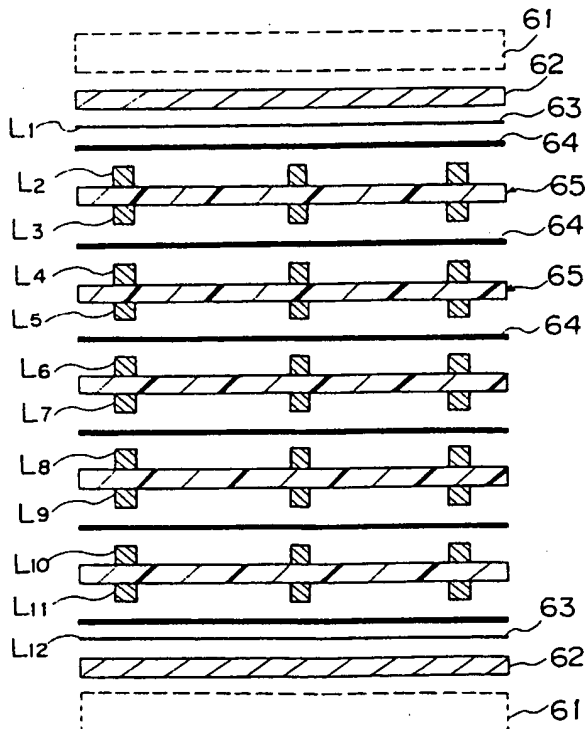
第 9 図



第 10 図



第 11 図



手続補正書 (自発)

平成 2 年 3 月 15 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平 02-009277 号

2. 発明の名称

電気用複合材料、積層板およびプリント配線板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真 1048 番地

名 称 (583) 松 下 電 工 株 式 会 社

代 表 者 代表取締役 三 好 俊 夫

4. 代 理 人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区阪南町 1 丁目 2 番 6 号

電 話 (06) 622-8218

氏 名 (7346) 弁 理 士 松 本 武 彦

5. 補正により増加する項数

な し

方 式 査 閲

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

① 明細書第3頁第18行に「2.1」とあるを、「2.7」と訂正する。

② 明細書第6頁第16行に「 $\epsilon = 3.0$ 」とあるを、「 $\epsilon = 3.8$ 」と訂正する。

③ 明細書第7頁第15行ないし第19行に「粒径が・・・さらに、」とあるを削除する。

④ 明細書第18頁第6行に「10⁻⁴Torr」とあるを、「10⁻¹Torr」と訂正する。

⑤ 明細書第31頁第8行に「誘電正接および吸水率」とあるを、「および誘電正接」と訂正する。

⑥ 明細書第39頁ないし第40頁の第2表全文を別紙のとおりに訂正する。

第 2 表 (その1/2)

特 性 項 目				実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	
シ ー ト 化 方 法		援用する実施例の番号		4および8	4および8	1および8	4および9	
積層成形用シートの構成	PTFE (vol%)			63	49	35	50	
	シリカ (徳山曹達製レオシールMT-10) (vol%)			7	21	35	40	
	BN (三井東圧化学製MBN-250) (vol%)			0	0	0	10	
	ガラス布 (日東紡116E) (vol%)			30	30	30	0	
	溶融シリカ (デンカFS-15) (vol%)			0	0	0	0	
一般特性	銅箔ピール強度 (kg/cm)	前処理条件: A	適正值: 1.5以上	2.2	2.1	2.1	2.1	
	沿面絶縁抵抗 (Ω)	前処理条件: A	適正值: 1E+12以上	2.40E+14	3.30E+14	2.70E+14	5.90E+14	
	誘電率 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 3.0以下	2.53	2.72	2.23	2.76	
	誘電正接 (1MHz)	前処理条件: A	適正值: 0.001以下	0.0006	0.0007	0.0002	0.0007	
	難燃性	UL-94	適正值: V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	オープン耐熱性		適正值: 280℃以上	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	
多層板特性	熱膨張率 (ppm/℃) (40~200℃)		X方向	適正值: 18以下	10.5	11.2	9.8	11.8
			Y方向	適正值: 18以下	13.4	13.8	12.7	12.9
			Z方向	適正值: 70以下	43.2	37.7	29.8	32.3
	ドリル深さ (μm)		適正值: 10以下	3	4	5	3	
	寸法変化率 (%)	エッチング後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.04	0.03	0.03	0.04
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.05	0.05	0.04	0.04
		二次成形後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.05	0.05	0.04	0.07
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07以下	-0.06	-0.05	-0.05	0.06

(注): $1E+12 = 1 \times 10^{12}$

第 2 表 (その2/2)

特 性 項 目				実施例14	実施例15	比較例8	比較例9	
シ ー ト 化 方 法			援用する実施例の番号	1および9	4および9	1および9	8	
積層成形用シートの 構成	PTFE (vol%)			60	50	50	60	
	シリカ (徳山曹達製レオロシールMT-10) (vol%)			0	50	0	0	
	BN (三井東圧化学製MBN-250) (vol%)			40	0	0	0	
	ガラス布 (日東紡116E) (vol%)			0	0	0	40	
	溶融シリカ (デンカFS-15) (vol%)			0	0	50	0	
一 般 特 性	剥離ピール強度 (kg/cm)	前処理条件: A		適正值: 1.5以上	2.2	2.1	2.1	2.1
	沿層剥離抵抗 (Ω)	前処理条件: A		適正值: 1E+12以上	4.80E+14	3.70E+14	8.80E+14	1.90E+14
	誘電率 (1MHz)	前処理条件: A		適正值: 3.0以下	2.64	2.81	2.91	2.81
	誘電正接 (1MHz)	前処理条件: A		適正值: 0.001以下	0.0005	0.0006	0.0007	0.0005
	難燃性	UL-94		適正值: V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	オープン耐熱性		適正值: 280℃以上		300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK	300℃ OK
多 層 板 特 性	熱膨張率 (ppm/℃) (40~200℃)	X方向		適正值: 18以下	11	12.2	14.6	8.8
		Y方向		適正值: 18以下	13.5	12.9	15.2	16.5
		Z方向		適正值: 70以下	36.5	25.4	35.4	275.4
	ドリル穿孔性 (μm)		適正值: 10以下		3	3	38	5
	寸法変化率 (%)	エッチング後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.03	0.06	0.07	0.06
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.02	0.05	0.04	0.04
		二次成形後	X (タテ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.06	0.12	0.11	0.04
			Y (ヨコ)	適正值: 絶対値0.07以下	0.05	0.11	0.11	-0.11

(注): 1E+12 = 1×10^{12}

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.